

Reference (4)

## RECOVERY OF POLYMER

Patent Number: JP1054016  
Publication date: 1989-03-01  
Inventor(s): SHIRAKI TOSHINORI; others: 02  
Applicant(s):: ASAHI CHEM IND CO LTD  
Requested Patent: ☒ JP1054016  
Application Number: JP19870210207 19870826  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F297/04 ; C08F6/12  
EC Classification:  
Equivalents: JP1838214C, JP5054845B

### Abstract

**PURPOSE:**To obtain a polymer excellent in hue, transparency, and resistances to loss of transparency and thermal discoloration, by adding a shortstop and a stabilizer to a specified (hydrogenated) polymer solution, and further adding CO<sub>2</sub> thereto in at least one step selected from among steps of solvent removal, dehydration and drying.

**CONSTITUTION:**A conjugated diene (A) and/or a vinylaromatic hydrocarbon (B) is polymerized in the presence of an initiator (C) comprising an organolithium compound in a hydrocarbon solvent (D) to obtain a solution of a (hydrogenated) polymer. After at least one mol., per mol. of component C, of at least one shortstop (E) selected from among water, an alcohol, an inorganic acid and an organic acid and a stabilizer (F) are added to this solution, component D is removed by steam stripping to obtain a slurry in which polymer crumbs are dispersed in water. A (hydrogenated) polymer of a water content <1wt.% is obtained by drying the (hydrogenated) polymer crumbs of a water content of 1-30wt.%, obtained by dehydrating the above slurry, 0.01pt.wt., per 100pts.wt. polymer, CO<sub>2</sub> is added in at least one step selected from said solvent removal and subsequent steps to obtain a (hydrogenated) polymer of a residual Li content ≤40ppm.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 特許公報(B2)

平5-54845

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 297/04  
6/12識別記号  
MRE  
MFU庁内整理番号  
7142-4 J  
7167-4 J

②④公告 平成5年(1993)8月13日

発明の数 1 (全12頁)

④ 発明の名称 重合体の取得方法

②特 願 昭62-210207

⑥公 開 平1-54016

②出 願 昭62(1987)8月26日

④平1(1989)3月1日

⑦発 明 者 白 木 利 典 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦発 明 者 服 部 靖 郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦発 明 者 大 沢 哲 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

審 査 官 柿 崎 良 男

⑤参考文献 特公 平3-49281(JP, B2)

1

2

## ⑦特許請求の範囲

1 炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として共役ジェン及び／又はビニル芳香族炭化水素を重合せしめて得られた重合体又はその水添物の溶液から下記(1)～(5)の工程の組合せによつてリチウムの残存量が40ppm以下の重合体又はその水添物を取得するにあたり、工程(3)～(5)から選ばれる少なくとも1つの工程において重合体100重量部に対して総量として0.01重量部以上の炭酸ガスを添加することを特徴とする重合体又はその水添物の取得方法

(1) 重合体又はその水添物の溶液に、

(a) 水

(b) 無機酸及び水

(c) 有機酸及び水

から選ばれる少なくとも1種の反応停止剤を重合に使用した有機リチウム化合物に対して等モル以上添加する工程。

(2) 前記重合体又はその水添物の溶液に安定剤を添加する工程。

(3) 前記重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去し、クラム状の重合体が水中に分散したスラリ

ーを得る工程。

(4) 前記で得られた水分を含む重合体又はその水添物のクラムを脱水し、含水率を1～30重量%にする工程。

5 (5) 前記で得られた重合体又はその水添物を乾燥し、含水物を1重量%未満にする工程。

## 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、色調、透明性、耐失透性及び耐加熱変色性に優れた重合体の製造法に関する。

〔従来の技術〕

共役ジェンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体は、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が少ない場合、透明で加硫をしなくても加硫された天然ゴム或いは合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、しかも高温で熱可塑性樹脂と同様の加工性を有することから、履物、プラスチック改質、アスファルト、粘接着分野等で広く利用されている。又、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が15多い場合は、透明で耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が得られることから、食品包装容器分野を中心に近年その使用量が増加すると同時に用途も多様化しつつある。

しかしながら、かかるブロック共重合体は色調が劣り、成形品が黄色味を呈するという欠点を有する。そのためこの欠点を改良する方法がいくつか試みられている。例えば、特公昭54-2679号公報には活性ブロック共重合体の炭化水素溶媒に、水/炭酸ガス/フェノール性酸化防止剤を加えた後に150~200°Cの範囲の温度で処理して溶媒を直接脱溶媒する方法が記載されており、特公昭55-7459号公報にはブロック共重合体の炭化水素溶液を加熱、もしくは加熱水と混合して溶剤をストリッピングする以前に有機酸化合物の水溶液と接触させる方法が記載されている。又特開昭58-168612号公報には重合体にホウ酸を添加した後安定剤を添加して重合体を回収する方法が記載されている。

#### 〔発明の解決すべき問題点〕

しかしながら、これらの方法により色調は改良されるもののまだ不十分であり、透明性及耐失透性、耐加熱変色性に劣ると云う問題点を有する。

この様な現状において、本発明者らは色調及び透明性、耐失透性及耐加熱変色性に優れた重合体を得る方法について検討を進めた結果、重合体溶液から溶媒をスチームストリッピング法によつて除去するに際し、特定の工程の組合せと、特定量の炭酸ガスの使用によりその目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至つた。

#### 〔問題点解決の手段〕

即ち、本発明は、

炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として共役ジェン及び/又はビニル芳香族炭化水素を重合せしめて得られた重合体又はその水添物の溶液から下記(1)~(5)の工程の組合せによつてリチウムの残存量が40ppm以下の重合体又はその水添物を取得するにあたり、工程(3)~(5)から選ばれる少なくとも1つの工程において重合体100重量部に対して総量として0.01重量部以上の炭酸ガスを添加することを特徴とする重合体又はその水添物の取得方法に関する。

(1) 重合体又はその水添物の溶液に、

- (a) 水
- (b) 無機酸及び水
- (c) 有機酸及び水

から選ばれる少なくとも1種の反応停止剤を重合に使用した有機リチウム化合物に対して等モ

ル以上添加する工程。

(2) 前記重合体又はその水添物の溶液に安定剤を添加する工程。

(3) 前記重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去し、クラム状の重合体が水中に分散したスラリーを得る工程。

(4) 前記で得られた水分を含む重合体又はその水添物のクラムを脱水し、含水率を1~30重量%にする工程。

(5) 前記で得られた重合体又はその水添物を乾燥し、含水物を1重量%未満にする工程。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の方法においては、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として共役ジェン及び/又はビニル芳香族炭化水素を重合せしめて重合体溶液を製造する。共役ジェン又はビニル芳香族炭化水素の重合体は公知のいずれかの方法でも製造することができ、共役ジェン又はビニル芳香族炭化水素を不活性な炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物によりアニオン重合することによつて製造することができる。

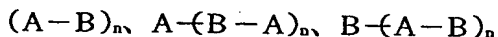
共役ジェン及びビニル芳香族炭化水素をモノマーとする場合、得られる重合体中の共役ジェンとビニル芳香族炭化水素との組成比は特に制限はないが、一般に99.9:0.1~0.1:99.9、好ましくは98:2~5:95の範囲で変化させることができる。共役ジェン及びビニル芳香族炭化水素からなる重合体は、ランダム共重合体であつてもブロック共重合体であつてもよく、これらは公知のいずれかの方法で不活性な炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物によりアニオン重合することにより製造できる。

例えば、ランダム共重合体は米国特許3094514号明細書に記載されている様に、共役ジェン及びビニル芳香族炭化水素の混合物を重合速度より遅い速度で重合器に供給することによつて製造できる。又、米国特許3451988号明細書に記載されている様に、後述する極性化合物やランダム化剤の存在下に共役ジェンとビニル芳香族炭化水素の混合物を共重合させてランダム共重合体を製造することができる。

本発明で使用される共役ジェンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体又はその水添物の

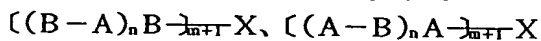
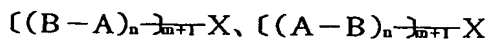
ビニル芳香族炭化水素含有量は、一般に5~95重量%、好ましくは10~90重量%である。

ブロック共重合体の製造方法としては、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-410号公報、特公昭56-28925号公報、特公昭51-49567号公報、特開昭59-466518号公報、特開昭60-186577号公報などに記載された方法があげられる。これらの方法により、ブロック共重合体は一般式、



(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素を主とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主とする重合体ブロックである。AブロックとBブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。又、nは1以上の整数である。)

あるいは一般式



(上式において、A、Bは前記と同じであり、Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ポリビニル化合物などのカップリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。m及びnは1以上の整数である。)で表わされるブロック共重合体として得られる。尚、上式において、ビニル芳香族炭化水素を主とする重合体ブロックとはビニル芳香族炭化水素を50重量%以上含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体ブロック及び/又はビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックを示し、共役ジエンを主とする重合体ブロックとは共役ジエンを50重量%を超える量で含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体ブロック及び/又は共役ジエン単独重合体ブロックを示す。共重合体ブロック中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又テーパー状に分布していてもよい。又、該共重合体部分はビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び/又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存してもよい。本発明で使用するブロック共重合体は上記一般式で表わされるブロック共重合体の任意の混合物でもよい。

この様にして得られたブロック共重合体はビニル芳香族炭化水素の含有量が60重量%以下、好ましくは55重量%以下の場合には熱可塑性弾性体としての特性を示し、ビニル芳香族炭化水素の含有量が60重量%を超える場合、好ましくは65重量%以上の場合には熱可塑性樹脂としての特性を示す。

本発明の方法で用いるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明で用いる共役ジエンとは、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、たとえば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。炭化水素溶液としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した有機モノリチウム化合物であり、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムなどがあげられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明においては重合速度の調整、重合した共役ジエン部のミクロ構造(シス、トランス、ビニルの比率)の変更、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の反応性比の調整などの目的で極性化合物

やランダム化剤を使用することができる。極性化合物やランダム化剤としては、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムまたはナトリウムのアルコキシドなどがあげられる。適当なエーテル類の例はジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフエニルエーテル及びテトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルである。アミン類としては第三級アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの外、環状第三級アミンなども使用できる。ホスフィン及びホスホルアミドとしてはトリフエニルホスフィン及びヘキサメチルホスホルアミドがある。ランダム化剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸カリウムまたはナトリウム、カリウムまたはナトリウムブトキシドなどがあげられる。

本発明の方法において重合体を製造する際の重合温度は一般に $-10^{\circ}\text{C}$ ないし $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $40^{\circ}\text{C}$ ないし $120^{\circ}\text{C}$ である。重合に要する時間は条件によつて異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.5ないし10時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスをもつて置換することが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。さらに重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、たとえば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

この様にして得られた重合体の重量平均分子量は、一般に5000~5000000、好ましくは10000~1000000である。又重合体溶液中の炭化水素の量は、一般に重合体100重量部に対して50重量部~2000重量部である。尚、重合体の性質によつては重合体が炭化水素溶媒に不溶で懸濁状の状態で見られる場合もあるが、本発明においてはこれらも重合体溶液とよぶことにする。

本発明で使用する重合体は、重合体の少なくとも1つの重合体鎖末端に極性基含有原子団が結合した重合体を使用することができる。ここで極性基含有原子団とは、窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄、スズから選ばれる原子を少なくとも1種含有

する原子団を云う。具体的には、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオネアネート基、ハロゲン化ケイ素基、アルコシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルキルスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる極性基を少なくとも1種含有する原子団があげられる。より具体的には、特願昭60-224806号公報に記載された末端変性重合体を使用できる。

本発明で使用する重合体の水添物は、前記の重合体を水添することにより得られる。水添反応に使用される触媒としては、(1)Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等と担体に担持させた担持型不均一系触媒と、(2)Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩またはアセチルアトニ塩と有機Al等の還元剤とを用いるいわゆるチーグラー型触媒、あるいはRu、Rh等の有機金属化合物等のいわゆる有機触媒等の均一触媒が知られている。具体的な方法としては特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、あるいは特開昭59-133203号公報、特開昭60-220147号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、水添物を得、本発明に供する水添重合体を合成することができる。その際、重合体中の共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合の水添率は、反応温度、反応時間、水素供給量、触媒量等を調整することにより任意の値にコントロールできる。とりわけ、耐候性や耐熱老化性に優れた水添物を得る場合には、共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合の水添率は80%以上、好ましくは90%以上にすることが推奨される。この場合、ビニル芳香族化合物に基づく芳香族二重結合の水添加率については特に制限はないが、水素添加率を20%以下にするのが好ましい。該水添重合体中に含まれる未水添の脂肪族二重結合の量は、赤外分光光度計、核磁気共鳴装置等により容易に知ることができる。

本発明の第1工程は、上記の重合体又はその水

キシル  
ハロゲ  
オカル  
基、カ  
酸基、  
エステ  
ビリジ  
ドキシ  
ソチオ  
コシキ  
ズ基、  
よくと  
具体的  
に末端

の重  
応に  
Ru等  
ソウ

某と、  
チル  
わゆ  
有機  
媒が  
42-  
は特  
公報  
素添  
、本  
でき  
まづ  
む時  
より  
付候  
は、  
く添  
、が  
、基  
、制  
、好  
肪  
、装  
水

添物の溶液に(a)水、(b)無機酸及び水、(c)有機酸及び水から選ばれる少なくとも1種の反応停止剤を添加する工程である。反応停止剤をこの工程で添加しない場合、最終的に得られる重合体のリチウム残存量が多く、透明性及び耐失透性に優れた物が得られない。

本発明で使用する無機酸は、塩素、硫黄、窒素、リンなどの非金属を含む酸基が水素と結合してできた酸、例えば塩酸、硫酸、硝酸、硼酸、リン酸などの他炭酸などがあげられる。又、本発明で使用する有機酸は広い意味で酸性を有する有機化合物で、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、フェノールなどの化合物があげられるが、好ましくはカルボキシ基を含有する有機化合物であつて以下のものが好ましい。

- (1) 炭素数8以上の脂肪酸
- (2) ロジン酸
- (3) オキシカルボン酸
- (4) 芳香族カルボン酸

特に好ましい有機酸は(1)の脂肪酸で、その具体例としてはオクチル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレフィン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、ベヘン酸、ヒマシ硬化脂肪酸、牛脂脂肪酸或いはこれらの混合物があげられる。

本発明の第一工程で使用する反応停止剤の添加量は、反応停止剤の総量として重合に使用した有機リチウム化合物に対して当モル以上、好ましくは1.5モル～1000モル、更に好ましくは2.0モル～500モルである。反応停止剤が無機酸及び水と有機酸及びその水の場合の無機酸と有機酸の添加量は好ましくは0.05モル～10モル、更に好ましくは0.2モル～5モルであり、水と併用して反応停止剤の総量が等モル以上になるようにしなければならない。反応停止剤の添加量が等モル未満の場合には透明性、耐失透性及び色調に劣るため好ましくない。本発明において特に好適な反応停止剤は、水、無機酸及び水、脂肪酸及び水から選ばれる少なくとも1種である。

次に、本発明の第二工程は、上記の重合体又はその水添物の溶液に安定剤を添加する工程である。安定剤をこの段階で添加するのは、次の工程で溶媒を除去する際に重合体が酸化的劣化や熱的劣化を起こすのを防止する上で有効である。これ

らはそのまま重合体溶液に添加しても、また炭化水素溶媒に溶解して添加してもよい。安定剤としては、従来から使用されてきた公知の安定剤のいずれでもよく、フェノール系、有機ホスフェート系、有機ホスファイト系、アミン系、イオウ系等の種々の公知の酸化防止剤が使用される。安定剤は一般に重合体100重量部に対して0.001～10重量部の範囲で使用される。

次に、本発明の第三工程は、前記重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去し、重合体がクラム状で水中に分散したスラリーを得る工程である。このスチームストリッピング工程における具体的な処理方法は、従来知られている方法のいずれか適当な方法をとればよく、特に制限はない。

スチームストリッピングの際、クラム化剤として界面活性剤を使用するのが一般的であり、その様な界面活性剤としては次の様なものが一例としてあげられる。

#### (i) アニオン界面活性剤

アルキル（炭素数9～20）ベンゼンスルホン酸塩（Na、K、NH<sub>4</sub>）、高級アルコール（炭素数6～20）硫酸エステル塩（Na、K、NH<sub>4</sub>）、炭素数6～22の脂肪酸又はロジン酸の塩（Na、K、NH<sub>4</sub>）、ポリオキシエチレン脂肪アルコール（炭素数12～20）エーテルサルフェート（Na、K、NH<sub>4</sub>）、アルキル（炭素数1～20）フェノールポリエチレンオキサイドリン酸エステル又はその塩（Na、K、NH<sub>4</sub>）、高級アルコール（炭素数6～20）ポリエチレンオキサイドリン酸エステル又はその塩（Na、K、NH<sub>4</sub>）、ジイソブチレンと無水マレイン酸の共重合体及びその塩（Na、K、NH<sub>4</sub>）、スチレンと無水マレイン酸の共重合体及びその塩（Na、K、NH<sub>4</sub>）

#### (ii) カチオン界面活性剤

炭素数6～22の脂肪酸のアミン塩又はアミドビリジニウム塩、アルキル（炭素数1～20）アンモニウムハライド、アルキル（炭素数6～22）アミンベンジルハライド

#### (iii) 非イオン界面活性剤

ソルビタン脂肪産（炭素数6～22）エステル、ポリエチレンオキサイドグリセリン脂肪酸（炭素数6～22）エステル、ポリエチレンオキ

サイド高級アルコール（炭素数 6～20）エーテル、ポリエチレンオキサイドアルキル（炭素数 1～20）フェノールエーテル、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとのブロックポリマー（平均分子量1000以上、ポリエチレンオキサイドの含有量が 5～90重量%）

これら界面活性剤は、ストリッピング帯の水に対して一般に0.1～3000ppm添加される。これら界面活性剤に加えて、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Znなどの金属の水溶性塩をクラムの分散助剤として用いることもできる。

水中に分散したクラム状の重合体の濃度は、一般に0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、更に好ましくは1～10重量%（ストリッピング帯の水に対する割合）であり、この範囲であれば運転上の支障をきたすことなく、良好な粒径を有するクラムを得ることができる。

次に、本発明の第四工程は、前記で得られた水分を含む重合体又はその水添物のクラムを脱水し、含水率を1～30重量%、好ましくは2～20重量%、更に好ましくは2～10重量%にする工程である。ここで水を含むクラムを脱水するとは、ロール、パンバリー式脱水機、スクリュー押出機式絞り脱水機等の圧縮水絞機で脱水することを云う。本発明においては一軸または二軸等の多軸スクリュー押出機式絞り脱水機が、脱水効率及び作業性の点で好ましい。第四工程においてクラム中の含水率を1重量%未満にするには、脱水処理時間が長くなりすぎたり、水絞機による剪断力で重合体がゲル化したり、或いはシャツ解したりするため好ましくない。又、含水率が30重量%を超えるとリチウムの残存量が多くなり、透明性、耐失透性が悪くなる。尚、本発明においては、第三工程で得られるスラリー化したクラムを、予め回転式スクリーン、振動スクリーン、遠心脱水機等により含水率35～60重量%まで水切りしてから圧縮水絞機に導入するのが好ましい。

次に、本発明の第五工程は、前記で得られた重合体又はその水添物を乾燥し、含水率を1重量%未満、好ましくは0.5重量%以下、更に好ましくは0.1重量%以下にする工程である。ここで乾燥するとは、スクリュー押出機型或いはニーダー型乾燥機、エキスパンダー乾燥機、熱風乾燥機の少なくとも1種の乾燥機により含水率を1重量%未

満にすることを云う。特に好適な乾燥機は1軸又は2軸等の多軸スクリューベント押出機型乾燥機であり、L/D（スクリュー長さ/径）が10～40のものが使用できる。第五工程における含水率が1重量%以上の場合には、重合体を成形する際に発泡したり、シルバー等の外観不良を発生したりするため好ましくない。第五工程において、発泡したクラム状、粒状或いは粒末状の形態で重合体を得ることもでき、又ストランド状やペレット状で得ることもできる。

本発明において第四工程と第五工程を、脱水機と乾燥機とが1体化された装置で実施することもできる。この様な装置としては好適なものは、脱水用のスリットを少なくとも1個、好ましくは2～4個有し、脱気用のベント部を少なくとも1個、好ましくは2～4個有する2軸以上のベント押出機があげられる。かかる構造のベント押出機としてはL/D=15～50程度のものが好ましく、スクリューのかみ合い構造は、かみ合い、非かみ合い、いずれでも可能であり、また回転方向については同方向、異方向いずれでもよい。この様なベント押出機のスクリュー回転数、シリンダー加熱温度、ベント部の圧力は、押出能力、重合体の特性（粘度や熱安定性）、製品の品質等を勘案して選定されるが、一般にスクリュー回転数20～500回転/分、好ましくは30～400回転/分、シリンダー温度100～300℃、好ましくは130～260℃、ベント部圧力は大気圧～10mmHg絶対圧、好ましくは500～50mmHg絶対圧の範囲から選定される。

本発明の特徴は、前記第三工程～第五工程から選ばれる少なくとも1つの工程において重合体100重量部に対して総量として0.01重量部以上の炭酸ガスを添加することである。

炭酸ガスを2つ以上の工程において添加する場合はそれらの総量が0.01重量部以上であればよい。好ましくは総量として0.03～10重量部、更に好ましくは0.1～3重量部の炭酸ガスを添加することである。炭酸ガスの量が0.01重量部未満の場合には色調、耐加熱変色性、顔料による着色性が劣るため好ましくない。使用する炭酸ガスはドライアイスとして固体状であつてもガス状であつてもよく、又水若しくは溶媒に溶解させた状態で添加することもできる。第三工程で炭酸ガスを添加する場合は、溶媒除去槽に導入される重合体溶液

に添加しても良いし、ストリップング帯の水に添加しても良い。本発明において、推奨される炭酸ガスの添加工程は第四工程及び／又は第五工程である。尚、本発明において、第三工程で得られるスラリー化したクラムを、回転スクリーン、振動スクリーン、遠心脱水機等により含水率約35～60重量%まで水切りしてから圧縮水絞機に導入して脱水するに際し、水切り後のクラムに炭酸ガスや炭酸水を添加しても良く、かかる操作は本発明の第四工程で炭酸ガスを添加する工程に含めるものとする。

本発明において最も好ましい炭酸ガス添加の実施態様は、①スクリー型脱水機に炭酸ガス及び／又は炭酸水を添加し、脱水後に前記の乾燥機により乾燥する方法、②脱水工程と乾燥工程が一体化された2軸以上のベント押出機を用い、脱水工程部分及び／又は乾燥用ベントまでの部分に炭酸ガス及び／又は炭酸水を添加する方法があげられる。

前述の第一工程から第五工程の処理を経て、最終的に得られる重合体はリチウムの残存量が40ppm以下、好ましくは30ppm以下、更に好ましくは20ppm以下でなければならない。リチウムの残存量が40ppmを超えると透明性、耐失透性が劣るため好ましくない。重合体中のリチウムの残存量は、原子吸光分光光度計を用いた原子吸光分光分析により測定することができる。

本発明において、第一工程終了後、第二工程及び／又は第三工程、或いはそれらの前後で脱灰処理を施すことによりリチウム等の金属成分を除去することもできる。

本発明の方法において、目的に応じて種々の添加剤を重合体に添加することができる。例えば、オイル等の軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、無機充填剤、有機繊維・無機繊維、カーボンブラックなどの補強剤、他の熱可塑性樹脂などが添加剤として使用できる。尚、これら添加剤は、第一工程以後のいずれかの工程で添加できる。本発明の方法により得られた重合体は、添加剤の添加により色調変化、例えば紫外線吸収剤の添加による黄変、顔料の添加による異常色調等の問題がないため、各種添加剤との組合せを広範囲に行なうことができる。

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。尚、実施例で使用したブロック共重合体は次のようにして製造した。得られたブロック共重合体(A)～(C)の重合体溶液の、重合体と溶媒との重量比はいずれも1:3であつた。

〔ブロック共重合体(A)〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン30重量部とテトラヒドロフラン0.3重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.08重量部添加し、70℃で1時間重合した後、更に1, 3-ブタジエン20重量部とスチレン50重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で2時間重合した。得られた重合体はスチレン含有量80重量%のA-B-A構造のブロック共重合体であつた。

〔ブロック共重合体(B)〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン75重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.15重量部添加し、70℃で1時間重合した後、1, 3-ブタジエン25重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で2時間重合した。その後エポキシ化大豆油を5重量部添加してスチレン含有量75重量%のラジアル構造のブロック共重合体を得た。

〔ブロック共重合体(C)〕

窒素ガス雰囲気下において、1, 3-ブタジエン15重量部とスチレン20重量部を含むn-ヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.11重量部添加し、70℃で2時間重合した後、さらに1, 3-ブタジエン45重量部とスチレン20重量部を含むn-ヘキサン溶液を加えて70℃で2時間重合した。得られた重合体は、スチレン含有量40重量%のB-A-B-A構造のブロック共重合体であつた。

〔ブロック共重合体(D)〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.1重量部を添加し70℃で1時間重合した後、イソブレン80重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して70℃で2時間重合した。その後、更にスチレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。得られた重合体は、スチレン含有量20重量%のA-B-A構造のブロック共重合体であつた。

上記で得られたブロック共重合体に、重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モルの1,



15

3-ジメチルー2-イミダゾリジノンと反応させ、重合体末端に該化合物の反応残基が結合した末端変性ブロック共重合体（重合体の濃度20重量%）を得た。

〔ブロック共重合体(E)〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン15重量部とテトラメチルエチレンジアミン0.06重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.06重量部添加し、70°Cで1時間重合した後、1, 3-ブタジエン70重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して70°Cで2時間重合した。その後、更にスチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70°Cで1時間重合した。得られた重合体は、スチレン含有量30重量%のA-B-A構造のブロック共重合体であつた。

次に、上記で得られたブロック共重合体の特開昭59-133203号公報記載のTi系水添触媒で水添し、ブタジエン部の水添率が95%の水添ブロック共重合体（重合体の濃度15重量%）を得た。

〔ブロック共重合体(F)〕

窒素ガス雰囲気下において、1, 3-ブタジエン15重量部とスチレン20重量部を含むn-ヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.07重量部添加し、70°Cで2時間重合した後に1, 3-ブタジエン15重量部とスチレン50重量部を含むn-ヘキサン溶液及びn-ブチルリチウム0.02重量部を加えて70°Cで2時間重合した。得られた重合体はスチレン含有量70重量%のB-A-B-A構造のブロック共重合体とB-A構造のブロック共重合体からなる混合物であり、しかも得られた重合体溶液（重合体の濃度30重量%）は懸濁状であつた。

〔ブロック共重合体(G)〕

窒素ガス雰囲気下において、1, 3-ブタジエン80重量部とスチレン20重量部を含むn-ヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.08重量部添加し、70°Cで2時間重合した。得られた重合体はスチレン含有量20重量%のB-A構造のブロック共重合体（重合体の濃度20重量%）であつた。

16

実施例1～3及び比較例1～4

ブロック共重合体〔A〕のシクロヘキサン溶液に、反応停止剤として水を重合に使用したn-ブチルリチウム量に対して1.7倍モル添加し、充分混合して反応を停止させた（第一工程）後、安定剤として2, 6-ジ-tert-ブチルー4-メチルフェノールをブロック共重合体〔A〕100重量部に対して1重量部添加して充分混合した（第二工程）。

10 上記のブロック共重合体をスチームストリッピングするに当り、クラム化剤として、 $\alpha$ -(p-ノニルフェニル)- $\omega$ -ヒドロキシポリ（オキシエチレン）のジハイドロジェンリン酸エステルとモノハイドロジェンリン酸エステルとの混合物  
15 （ポリ（オキシエチレン）のオキシエチレン単位は平均値として9～10）をストリッピング帯の水に対して30ppm用い、90～98°Cの温度で溶媒を除去した。溶媒除去槽内のスラリー中の重合体クラムの濃度はいずれも約5重量%であつた（第三工程）。

20 次いで、上記で得られたクラム状ブロック共重合体〔A〕の水分散スラリーを回転式スクリーンに送り、含水率約45重量%の含水クラムを得た。この含水クラムを1軸スクリーウ押出機型水絞り機に送り、第1表に示した量の炭酸ガスを炭酸水として押出機の途中から注入して脱水して重合体を得た（第四工程）。その後、前記で得られた重合体を2軸1段ベント押出機に供給し、シリンダー温度200°C、スクリーウ回転数約200回転/分、  
25 ベントの圧力約200mmHg絶対圧で押し出し、乾燥した（第五工程）。押出機先端からストランド状で得た重合体はカッターにてペレット状にした。

結果を第1表に示した。

35 第1表に示した様に、本発明の方法で得られたブロック共重合体はリチウム残存量も少なく、透明性、耐失透性、色調、顔料着色性に優れるものであつた。

|     |   | 反応停止<br>剤の添加<br>量<br>(注1) | 炭酸ガス<br>添加量<br>(重量部)<br>(注2) | 脱水後の<br>含水率<br>(重量%)<br>(注3) | 乾燥後の<br>含水率<br>(重量%)<br>(注4) | リチウム<br>残存量<br>(ppm) | Haze<br>(%)<br>(注5)   | 耐失透<br>性<br>(注6) | 色調<br>(注7) | 顔料着<br>色性<br>(注8) |
|-----|---|---------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------|------------|-------------------|
|     |   |                           |                              |                              |                              |                      |                       |                  |            |                   |
| 実施例 | 1 | 1.7                       | 0.08                         | 14                           | 0.04                         | 22                   | 4.0                   | ○                | 2.0        | ○                 |
|     | 2 |                           | 1                            | 12                           | 0.03                         | 20                   | 3.6                   | ◎                | 1.7        | ○                 |
|     | 3 |                           | 10                           | 10                           | 0.03                         | 18                   | 3.0                   | ◎                | 1.6        | ○                 |
| 比較例 | 1 | 1.7                       | 0                            | 16                           | 0.04                         | 23                   | 4.7                   | ○                | 2.8        | ×                 |
|     | 2 |                           | 1                            | 42                           | 0.3                          | 43                   | 16.5                  | ×                | 2.0        | ○                 |
|     | 3 |                           |                              | 15                           | 1.5                          | 23                   | 射出成形時、良好な成形<br>板得られず。 |                  |            | —                 |
|     | 4 | 0                         |                              | 16                           | 0.04                         | 32                   | 9.8                   | ×                | 6.2        | ○                 |

(注1) 重合に使用した有機リチウム化合物に対するモル比を示す。

(注2) 重合体100重量部に対する添加量

(注3) 脱水後の重合体中の含水量を示す。尚、比較例2では押出機型水絞り機の代わりにオープンロールを用いて脱水し、含水量を調節した。

(注4) 乾燥後の重合体中の含水量を示す。尚、比較例3ではベント部の圧力を調節することにより含水率の高い重合体を得た。

(注5) 厚さ2mmの射出成形板を成形し、その透明性をJIS K6714に準拠して測定した。尚、重合体中のビニル芳香族炭化水素含有量が60重量%以下の場合には、厚さ2mmの圧縮成形板を用いた。

(注6) 厚さ2mmの射出成形板又は圧縮成形板を60℃の温水中に150分間浸漬した後、各試験片のHazeをJIS K6714に準拠して測定し、重合体溶液に安定剤のみを添加して溶媒を加熱除去して得た各重合体の試験片のHazeとの差を求め、耐失透性を判断した。この差が大きい程耐失透性が悪い。

Hazeの差が5未満 ◎

Hazeの差が5～15 ○

Hazeの差が15を超える ×

(注7) 日本電色工業株式会社製ND-V<sub>6</sub>B型総合視覚測定器により射出成形板又は圧縮成形板のb値を測定して色調を調べた。b値が大きい程みかけの黄色度が大きい。

(注8) 重合体に溶剤バイオレット13を1ppm添加し、30mmφ押出機で熔融混練後の色を目視判定した。

○；鮮やかな青色で、顔料本来の色調が発現されている。

×；くすんだ青色～青緑色で、顔料本来の色調が発現されていない。

#### 実施例 4～7

ブロック共重合体〔B〕のシクロヘキサン溶液に、第2表に示した反応停止剤を添加し、充分混合して反応を停止させた後、安定剤としてオクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.5重量

部、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フオスファイトを0.5部添加して充分混合した。

上記のブロック共重合体溶液をスチームストリップングするに際し、クラム化剤として平均分子量が約2200、ポリオキシエチレン含有量が10重量

%のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックポリマーをストリッピング帯の水に対して50ppm用い、90~98℃の温度で溶媒を除去した。溶媒除去槽内のスラリー中の重合体クラムの濃度は約3重量%であつた。

上記で得られたクラム状ブロック共重合体〔B〕の水分散スラリーを回転式スクリーンに送り、含水率約45重量%の含水クラムを得た。この含水クラムを、脱水と乾燥が同一装置内で実施できる2段スリット、2段ベント付2軸スクリー型押出機に供給し、ペレット状のブロック共重合体を得た。使用した押出機はスクリー径40%、\*

\*L/D比35のものを用いた。押出条件は、シリンダー温度200℃、スクリー回転数約200回転/分、第1ベントは開放とし減圧せず、第2ベントは真空ベントで50mmHg絶対圧まで減圧した。脱水後の含水率は第1ベントより重合体の一部をサンプリングして調べた。該ベント押出機において2段目のスリットが付設されているシリンダー部及び2段目のベント部より前のシリンダー部に、炭酸ガスを重合体100重量部に対してそれぞれ0.5重量部添加した。炭酸ガスは炭酸水として添加した。結果を第2表に示した。

第

2

表

|     |   | 反応停止剤           |     | 脱水後の含水率<br>(重量%) | 乾燥後の含水率<br>(重量%) | リチウム<br>残存量<br>(ppm) | Haze<br>(%) | 耐失透性 | 色調  | 顔料着色性 |
|-----|---|-----------------|-----|------------------|------------------|----------------------|-------------|------|-----|-------|
|     |   | 種類              | 添加量 |                  |                  |                      |             |      |     |       |
| 実施例 | 4 | 水               | 50  | 6.4              | 0.04             | 13                   | 4.0         | ◎    | 1.8 | ○     |
|     | 5 | CO <sub>2</sub> | 3   | 3.8              | 0.03             | 8                    | 2.0         | ◎    | 0.5 | ○     |
|     |   | 水               | 200 |                  |                  |                      |             |      |     |       |
|     | 6 | 硼酸              | 1   | 4.8              | 0.03             | 12                   | 2.8         | ◎    | 0.8 | ○     |
|     |   | 水               | 100 |                  |                  |                      |             |      |     |       |
|     | 7 | ステアリン酸          | 0.4 | 4.5              | 0.03             | 12                   | 3.5         | ◎    | 1.2 | ○     |
|     |   | 水               | 10  |                  |                  |                      |             |      |     |       |

#### 実施例 8~11

第3表に示した反応停止剤、安定剤、クラム化剤を用いてブロック共重合体のスチームストリッピングを行なつた。溶媒除去槽内温度は約85~95℃、スラリー中の重合体クラムの濃度は約10重量

%であつた。

得られた含水クラムを、実施例4~8と同様の方法により脱水・乾燥処理、炭酸ガスの添加を行ない、ブロック共重合体を得た。結果を第3表に示した。

第

3

表

|     |   | ブロック共重合体の種類 | 反応停止剤           |     | 安定剤   | クラム化剤 |              | 脱水後の含水率<br>(重量%) | 乾燥後の含水率<br>(重量%) | リチウム<br>残存量<br>(ppm) | Haze<br>(%) | 耐失透性 | 色調  | 顔料着色性 |
|-----|---|-------------|-----------------|-----|-------|-------|--------------|------------------|------------------|----------------------|-------------|------|-----|-------|
|     |   |             | 種類              | 添加量 |       | 種類    | 添加量<br>(注16) |                  |                  |                      |             |      |     |       |
| 実施例 | 8 | (C)         | 水               | 20  | (注9)  | (注12) | 100          | 5.8              | 0.03             | 18                   | 7.5         | ◎    | 1.7 | ○     |
|     | 9 | (D)         | CO <sub>2</sub> | 3   | (注10) | (注13) | 20           | 5.0              | 0.03             | 16                   | 6.8         | ◎    | 0.8 | ○     |
|     |   |             | 水               | 200 |       |       |              |                  |                  |                      |             |      |     |       |

21

22

|    |     | ブロック共重合体の種類 | 反応停止剤 |       | 安定剤   | クラム化剤 |              | 脱水後の含水率<br>(重量%) | 乾燥後の含水率<br>(重量%) | リチウム残存量<br>(ppm) | Haze |     | 顔料着色性 |
|----|-----|-------------|-------|-------|-------|-------|--------------|------------------|------------------|------------------|------|-----|-------|
|    |     |             | 種類    | 添加量   |       | 種類    | 添加量<br>(注16) |                  |                  |                  | (%)  | (%) |       |
| 10 | (E) | 硼酸          | 1     | (注11) | (注14) | 50    | 4.5          | 0.03             | 13               | 5.0              |      |     | ○     |
|    |     | 水           | 100   |       |       |       |              |                  |                  |                  |      |     |       |
| 11 | (F) | 硼酸          | 1     | (注10) | (注15) | 1000  | 3.6          | 0.03             | 14               | 3.5              | ◎    | 0.6 | ○     |
|    |     | 水           | 20    |       |       |       |              |                  |                  |                  |      |     |       |

(注9) ブロック共重合体100重量部に対して2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフコノール)モノアクリレート0.5重量部とトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフエノール)フォスファイト0.5重量添加した。

(注10) ブロック共重合体100重量部に対して2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン0.5重量部を添加した。

(注11) ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]をブロック共重合体100重量部に対して0.1重量部添加した。

(注12) ポリオキシエチレン単位が10個のポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルを用いた。

(注13) 平均分子量が約10000、ポリオキシエチレン含有量が80重量%のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックポリマーを用いた。

(注14)  $\alpha$ -ドデシル- $\omega$ -ヒドロキシポリ(オキシエチレン)のジハイドロジェンリン酸エステルとモノハイドロジェンリン酸エステルとの混合物(ポリ(オキシエチレン)のオキシエチレン単位は平均値として4~5)を用いた。

(注15) 平均分子量が約3300、ポリオキシエチレン含有量が40重量%のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックポリマーを用いた。

(注16) ストリッピング帯の水に対する添加重量(単位ppm)を示す。

#### 実意例 12

クラム化剤としてジイソブチレンと無水マレイン酸との共重合体の加水分解物のナトリウム塩をストリッピング帯の水に対して50ppm用いる以外は実施例8と同様の方法によりブロック共重合体(G)のシクロヘキサン溶液をスチームストリッピングした。

上記で得られたクラム状ブロック共重合体(E)の水分散スラリーを回転式スクリーンに送り、含水率約50重量%の含水クラムを得た。この含水クラムを1軸スクリュ-押出機型水絞り機に送り、含水率約8重量%の脱水クラムを得た。その後、該含水クラムを1軸スクリュ-型エキスパンダー乾燥機に送り多孔性クラムとした後、更に熱風乾燥機により乾燥を行なった。前記乾燥工程において、ブロック共重合体100重量部に対して3重量部の炭酸ガスをガス状で上記エキスパンダー乾燥

機に供給した。

得られたブロック共重合体は、含水率0.3重量%、リチウム残存量18ppm、Haze4.8%で、耐失透性、色調の良好な重合体であった。

#### 実施例 13

クラム化剤として、 $\alpha$ -ドデシル- $\omega$ -ヒドロキシポリ(オキシエチレン)のジハイドロジェンリン酸エステルとモノハイドロジェンリン酸エステルとの混合物(ポリ(オキシエチレン)のオキシエチレン単位は平均値として2)をストリッピング帯の水に対して10ppm用いる以外は実施例13と同様の方法により下記方法で得たポリブタジエンのn-ヘキサン溶液をスチームストリッピングした。

ポリブタジエンは、窒素ガス雰囲気下において1,3-ブタジエン100重量部を含むn-ヘキサンにn-ブチルリチウムを0.05重量部添加し70℃

23

で4時間重合した。

上記で得られたクラム状重合体を実施例13と同様の方法により脱水・乾燥を行ない、透明性、耐失透性、色調の良好なポリブタジエンを得た。

#### 実施例 14

窒素ガス雰囲気下においてスチレンを含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを添加し、70℃で2時間重合して重量平均分子量が約20万のポリスチレンを得た。得られた重合体溶液を実施例7と同様の方法によりスチームストリッピング、脱水及び乾燥を行ない、リチウム残存量15ppm、Haze1.8%で耐失透性、色調、顔料着色性に優れたポリスチレンを得た。

#### 〔効果〕

本発明の方法で得られた重合体は、透明で色調、耐加熱変色性、顔料の添加による着色性に優れるためその特徴を生かして、シート、ファイル

24

ム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品等多種多様の成形品として活用できる他、各種熱可塑性樹脂の改質材、履物の素材、粘着剤・接着剤の素材、アスファルトの改質材、電線ケーブルの素材、加硫ゴム用素材、加硫ゴムの改質材、家電製品・自動車部品・工業部品・家庭用品・玩具等の素材などに利用できる。特に本発明の方法で得られた重合体は、耐失透性に優れるため多湿雰囲気下で使用したり、水と接触する様な用途分野、例えば食品容器、食品包装材料、玩具類、医療用品等に有効に利用できる。又、本発明の方法は、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体の他、共役ジエン重合体、ビニル芳香族炭化水素重合体共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのランダム共重合体等にも利用できる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**